

優先権主張			
ドイツ	国	1971年6月3日	第P2127642.5号
国	197年	月	日第
国	197年	月	日第



特許願

昭和47年6月 / 日

特許庁長官 井 土 武 久 殿

1. 発明の名称
ホウコフツシツ カンゼン フク
 芳香物質を完全に含みカフェインを含まない
コウチャ セイホウ
 紅茶の製法
2. 発明者
 住 所 ドイツ国ブレメン・ベルギウストラッセ 97
 氏 名 オットー・ヴァイツツフーム (ほか1名)
3. 特許出願人
 住 所 ドイツ国ブレメン・ハーグストラッセ 3
 名 称 ハーグ・アクチエンゲゼルシャフト
 代表者 ウィルヘルム・ノルチング・ハウフ
 同 ロルフ・オーセンブリエツゲ
 国 籍 ドイツ国
4. 代 理 人 〒100
 住 所 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号
 新東京ビルヂング 電話(216)5031~5番
 氏 名 (0017) 弁護士 ローランド・ゾンデル
 明 細 書



②特願昭 47-14730 ①特開昭 48-4692
 ④3 公開昭48.(1973) 1.20 (全6頁)
 審査請求 無

①9 日本国特許庁 公開特許公報

庁内整理番号

7162 49

⑤2日本分類

37 B21

インを含まない紅茶の製法。

3 発明の詳細な説明

従来、部分的には、カフェイン不含の葉紅茶の製造他方では、カフェイン不含の可溶性紅茶抽出粉末の製造に関連する紅茶の脱カフェインを行なう多くの方法が公知である。殆んど原料豆で行なわれるコーヒーの脱カフェインとは反対に、紅茶の脱カフェインは、乾燥し、醗酵させた生成物(これは芳香物質に関して極めて敏感である)で行なわれる。

僅かな製造者のみがカフェイン不含の紅茶を提供していることは注目値する。その理由の一つは、第1に公知のいずれの方法でも満足に解決していない芳香の問題がある。

例えば(スイス特許第164535号によれば)、水性の紅茶-抽出物を作り、これから水と混じらないカフェインに対する溶剤でパーコレータを用いてカフェインを除き、引続き、予め抽出された紅茶を、カフェイン不含の濃縮された抽出物で含浸し、かつ引続き乾燥させること

- 1 発明の名称
 芳香物質を完全に含みカフェインを含まない紅茶の製法

2 特許請求の範囲

芳香物質を溶剤で抽出し、カフェインを溶剤で抽出し、かつこのカフェインを除いた紅茶に芳香物質を含浸させることにより、芳香物質を完全に含み、カフェインを含まない紅茶を製造する場合に、葉紅茶を

1. 圧力及び温度に関して過臨界状態の健康上無害の乾燥ガスを用いる抽出工程で芳香物質を注意深く抽出し、
 2. このように処理した紅茶から同様に過臨界状態の健康上無害の湿つたガスを用いる抽出工程で選択的にカフェインを抽出し、かつ紅茶の再乾燥の後に、
 3. これに、第1の抽出工程で抽出した芳香物質を再び含浸させる、
- ことを特徴とする芳香物質を完全に含みカフェ

(1)

(2)

とにより、脱カフェインした。この場合、水性-紅茶抽出物は、沈殿の生成を阻止するためにむしろ部分的にアンモニアアルカリ性にされた。

他の方法(ドイツ特許第196835号)では、紅茶から芳香物質を差当り石油エーテルで抽出し、次いで紅茶を湿らせ、カフェイン-錯塩の分解のためにアンモニアを導通し、引続き、溶剤でカフェインを抽出している。次いで、紅茶の乾燥の後に、初めに石油エーテルで抽出した芳香物質を紅茶に再び添加した。

類似の方法がフランス特許第791055号明細書にも記載されており、この際、芳香物は低沸点溶剤例えばジクロルエチレンで抽出され、アルコール性アンモニア溶液での処理の後に、高沸点溶剤例えば四塩化炭素でのカフェインの抽出を行なっている。もう1つの他の変形法では、紅茶から芳香物質及びカフェインを同時に混合溶剤で抽出し、抽出物の分別の後に芳香物質を再び紅茶に導入している。

(3)

の製法に関し、この際、従来の方法のすべての欠点例えば健康上危険な物質の添加又は多かれ少なかれ多量の芳香損失又は芳香変化が排除される。

本発明は、圧力及び温度に関して過臨界状態のかつ健康上無害のガスが、紅茶の芳香物質及びカフェインに対する溶解媒体でありこの際、カフェインは、葉紅茶から水の存在でのみ抽出できることの観察を利用している。

本発明の目的は、芳香物質を1溶剤で抽出し、カフェインを1溶剤で抽出し、かつ脱カフェインした紅茶を芳香物質で含浸することにより、完全に芳香物質を含みカフェインを含まない紅茶を製造する方法に関しこれは次のこととなる：

葉紅茶を

1. 圧力及び温度に関して過臨界状態の、健康上無害の乾燥ガスを用いる抽出工程で芳香物質を注意深く抽出し、
2. このように処理した紅茶から、同様に過臨

(5)

もう1つの方法(ドイツ公開公報第1807308号)では、同様に、水性紅茶-抽出物を作り、次いでこれから有機溶剤でカフェインを抽出している。この場合、明らかに芳香成分も共に溶けるから、これを有機溶剤から別に再回収し、引続き、脱カフェインされた紅茶-抽出物に再び添加する。こうしてインスタント紅茶が得られる。

これらのすべての公知方法には、多くの欠点がある。例えば、葉紅茶中のカフェイン錯塩の分解のために食料品法からみて危険な方法で、特にアンモニア又は二酸化イオウで操作するか、又は芳香物質を溶剤フラクションから再回収しなければならずこの際、多くは油状の芳香成分の性質に基づき、溶剤残分を完全にそれから除くことはできないか、又は、これを行なう場合は更に、このことは殊に易揮発性の芳香成分の著るしい損失を伴なり。

本願発明の目的は、カフェイン不含の紅茶(葉)並びにカフェイン不含のインスタント紅茶

(4)

界状態の健康上無害の湿ったガスを用いる抽出工程で選択的にカフェインを抽出し、紅茶の再乾燥の後に、

3. これに、第1の抽出工程で抽出した芳香物質を含浸させる。

特に、芳香物質に関して、ガス状又は液状の低沸点物質での抽出も、即ち、臨界下の状態で英国特許第1106468号明細書のガス状の及び液体二酸化炭素に関する記載のように可能であることには注目すべきであるが、ガス状二酸化炭素の僅かな溶解性の故にこの抽出は、80~110℃の範囲の比較的高い温度で実施すべきであり、液体二酸化炭素での第2の抽出も芳香物質を完全には捕捉しない。これに反して、本発明によれば、芳香成分に関する溶解性は、過臨界状態への移行の際に飛躍的に上昇し、従つて抽出は、臨界点より低いガス又は液体で行なりよりも迅速かつ完全に行なわれることが確認された。

以後、抽出剤として特に有利なCO₂に関して

(6)

本発明を記載する。これは、カフェイン抽出及び芳香物質に関して他の予備精製ガス例えば健康上危険がなく、物質の化学的变化をもたらさない N_2O 、 SF_6 、 CHF_3 、 CO_2F_2 、 CHF_2O_2 、エタン、エチレン、 $CF_2=OH_2$ 又は C_3F_8 を用いても同様な結果で実施できる。

CO_2 にとって「過臨界」とは、 $31.6^\circ C$ より高い温度であり ($31.6^\circ C = t_{krit., CO_2}$)、実際に $+40 \sim$ 約 $+100^\circ C$ であるが、材料のできるだけ低い熱負荷に関して、芳香物質抽出には約 $40 \sim 60^\circ C$ であるが、カフェイン抽出にはより高い温度も使用できる。

圧力に関する「過臨界」とは 74.3 at (ゲージ) より高い圧力であり ($74.3 \text{ at (ゲージ)} = p_{krit., CO_2}$)、実際に、芳香物質抽出時には 100 at (ゲージ) より高い圧力特に $200 \sim 400 \text{ at (ゲージ)}$ で、脱カフェインの際には同様に 100 at (ゲージ) より高い圧力特に $200 \sim 250 \text{ at (ゲージ)}$ を意味する。

他のガスの相応する臨界データは、文献から

(7)

すべきであるので、この際容器 B 中の液相上のガス状 CO_2 を排除しなければならない。絶えず循環している非常に易揮発性の芳香成分の僅少量を度外視すれば、この媒体は、容器 A 中に、抽出物不含の溶剤として再び入る。

こうして、容器中に殆んどすべての紅茶芳香物質が集められ、管 A 中に存在する紅茶は殆んど無臭である。

2 ～ 10 時間かかる第 1 の抽出相の終了後に、ガス循環を中断する。容器 B に水を充填し、容器 B と同様に循環回路に接続する。このために弁 1、2、4、5、7、8 は開けられており、他のすべては閉じられている。次いで循環操作すると、過臨界状態の CO_2 は水の間を通つて、その 1 部を随伴し、紅茶を湿らせる。この場合、ガス流はもつぱら選択的にカフェインを付着し、これは、容器 D 中で溶離され、この中で、 CO_2 は臨界以下の圧力まで放圧されるが、ガスの温度は過臨界を保ち、この際、温度は、抽出容器中のそれ自体の温度又はそれより高い温

(7)

公知である。

添付図面で説明される本発明の有利な実施形式で、葉紅茶から第 1 の相で過臨界状態の乾燥 CO_2 で芳香物質を殆んど完全に抽出する。このために、天然の湿つた茶の装入された加圧管 A に CO_2 を導入すると、殆んどもつぱら芳香物質及び場合により存在する水が付着する。この場合、弁 3、4、5、6、8 が開き、他のすべては閉じている。次いで、ガス流を容器 B 中で圧力に関して臨界下の条件にし、温度は抽出容器中と同様に高く、いずれにせよ $t_{krit., CO_2}$ 以上とする。この場合、容器 B 中で予め吸収された芳香物質の溶離及び析出が行なわれる。 CO_2 はポンプに入る前に熱交換器 W 4 により液化され、ポンプの後で、W 1 により過臨界条件にされる。ここで搬出手段として、コンプレッサーが使用され、この際、液化は、無用である。系溶離及び析出のために、 CO_2 の液化は、既に容器 B 中でも行なうことができるが、芳香物質が部分的に液体 CO_2 中にも可溶であることを考慮

(8)

度であつてよい。従つて、容器 D 中で CO_2 の液化をさせる。この方法で、カフェインも、非常に少量の水も析出して、容器 C 及び物質中の水分量は実験時間の間中実際に一定に留まることが判明した。従つて、後からの供与は不必要である。

放圧及び (又は) 温度上昇は、共に系溶離をもたらす。これから明らかになつた芳香物質及びカフェイン分離のための変形法を次にまとめる。

第 1 の場合: $p_2 < p_{krit} < p_1, t_1 \geq t_2 > t_{krit}$

有利な絶対値:

$p_1 = 200 - 400 \text{ at (ゲージ)}$

$t_1 = 40 - 60^\circ C$

$p_2 = p_{krit}$ 以下 最低 5 at

$t_2 = t_{krit}$ 以上 最低 $5^\circ C \sim 60^\circ C$

用途: 芳香物質 - 及びカフェイン - 抽出

第 2 の場合: $p_2 < p_{krit} < p_1, t_2 < t_{krit} < t_1$

有利な絶対値:

$p_1, t_1, p_2 =$ 第 1 の場合と同じ

(10)

$t_2 = t_{krit}$ 以下 最低温度

用途：芳香物質 - 及びカフェイン - 抽出

芳香物質 - 含浸（逆転）

第3の場合： $p = p_1 > p_{krit}$ 、 $t_2 > t_1 > t_{krit}$

有利な絶対値：

p_2 、 p_1 、 t_1 = 第1の場合と同じ、

$t_2 = 80 \sim 150^\circ\text{C}$

用途：主としてカフェイン - 抽出

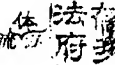
第4の場合： $p_2 < p_{krit}$ 、 p_1 、 $t_2 > t_1 > t_{krit}$

有利な絶対値：

p_1 、 p_2 、 t_1 = 第1の場合と同じ、

t_2 = 第3の場合と同じ、

用途：主としてカフェイン抽出

前記の4つの場合は、図面によれば、 送流スポンプによつてもコンプレッサーによつても実現され、この際、もちろん熱交換器は、その機能を変える。

いずれの可能性を選択するかは、方法技術的又は経済的事実により決まる。カフェインがいかにきれいに沈殿するかは、更に、予めいかに
(11)

溶離が行なわれ、紅茶は芳香物質で含浸される。ここでは、 $+10^\circ\text{C} \sim -10^\circ\text{C}$ の温度で操作するのが有利である。ガス状の及び殆んど芳香のない臨界以下の CO_2 は、紅茶を含有する液相の上で吸引除去され、 W / 中で再び液化される。次いでポンプは、 W / (ここでガスは過臨界状態にされる) を経て、容器 B 内に搬入し、ここで再び芳香物質は吸収される。最後に、管 A 中にある紅茶から CO_2 を徐々に蒸発により除去する。水流ポンプの代りに、ここではコンプレッサーも使用でき、この蒸発化は無用である。

乾燥物質中に 0.1% 以下のカフェインを含有する紅茶が得られる。脱カフェイン相の操作時間は 2 ~ 10 時間である。これは、未処理紅茶とは、カフェイン含量差に関してのみ抽出物含量が異なる。更に、これは浸出液の色、その他の状態に変わりはなく、特に芳香に変わりがない。

更に、この方法の使用可能性は、前記のように、インスタント紅茶製造のための脱カフェ

(13)

良好に芳香物質が抽出されるかにより決まる。一般に、カフェイン含量約 9.5 ~ 9.7% の淡黄色粉末が得られる。残分は予め完全に抽出されなかつた芳香物質よりなる。

この紅茶の脱カフェイン法の特別な特徴は、紅茶の他のすべての味覚 - 及び色を与える成分例えばタンニン、茶フラビン及び茶ルビゲン (Theorubigene) 等は同伴抽出されない。抽出物及び処理紅茶の検査で認められない程度に第2の処理相の終つた後に、なお湿っている紅茶を、慣用の最大 50°C までの注意深い真空乾燥を行なう。この場合、物質の色は変化しない。ほゞ自然の湿気に再び達した後に、容器 C 及び D を閉じる。次いで容器 B 内にある芳香物質を管 A 内の紅茶に、循環を逆転させることによつて施す。弁 3、10、11、6、12、13、14、15 は開いており、他のすべては閉じている。即ち、芳香物質を過臨界状態の CO_2 に吸収させ、こうして付着したガス流を W / 中での液化の後に容器 A 中に入れる。この場合、再び
(12)

ン紅茶の準備である。この目的のために、脱カフェインした紅茶は、もちろん更に乾燥せずに、公知方法で水性抽出され、スプレー又は凍結乾燥によりインスタント生成物が得られ、これは、前記の葉茶に関して記載したと同じ方法で、予め抽出した芳香物質で含浸される。この方法は、まず、液体 CO_2 中の芳香物質溶液を作り、次いでこれを流下させてインスタント - 粉末とし、 CO_2 を徐々に蒸発除去させる。市販の、カフェイン含量インスタント製品と同様な浸出状態を示し、カフェイン含量は別として、同様な組成を有するが、これに比べて極めて芳香性であるカフェイン最大含量 0.25% のカフェイン不含のインスタント紅茶が得られる。

例

例中に記載の条件 p_1 、 t_1 は、容器 A 中の圧力及び温度であり、 p_2 、 t_2 は容器 B 及び C 中の値に関する。

1. 前記第1の抽出相におけると同様に、ジャワ紅茶 / kg を差当り、 $p_1 = 400 \text{ at}$ (ゲージ

(14)

)、 $t_1 = 45^\circ\text{C}$ で3時間、芳香物質を抽出する。 $p_2 = 65\text{at}$ (ゲージ)、 $t_2 = 45^\circ\text{C}$ 。次いで、第2相で容器Cに水/油を供給し、カフェインを容器D中で析出させた。

条件：時間5時間、 $p_1 = 250\text{at}$ (ゲージ)、 $p_2 = 65\text{at}$ (ゲージ)、 $t_1 = +50^\circ\text{C}$ 、 $t_2 = +50^\circ\text{C}$

湿った紅茶を $+50^\circ\text{C}$ で真空中で自然の湿気まで再乾燥した後、芳香物質含浸を行なった。

条件：時間2時間、 $p_1 = 45\text{at}$ (ゲージ)、 $p_2 = 300\text{at}$ (ゲージ)、 $t_1 = +10^\circ\text{C}$ 、 $t_2 = +40^\circ\text{C}$

その後管A中もしくは紅茶中に含まれる液体 CO_2 を、温度が -10°C より低くならないように放出させた。

結果

芳香、色、浸出液及び味が非処理物質と変
(15)

ージ)

$t_1 = +45^\circ\text{C}$ 、 $t_2 = +45^\circ\text{C}$

第2相：脱カフェイン：時間4時間

$p_1 = 240\text{at}$ (ゲージ)、 $p_2 = 65\text{at}$ (ゲージ)

$t_1 = +50^\circ\text{C}$ 、 $t_2 = +50^\circ\text{C}$

その後、紅茶を水で抽出し、抽出液を公知方法で加工してスプレー抽出粉末とした。この物質を容器A中に入れた：

第3相：芳香物質含浸：4時間

$p_1 = 45\text{at}$ (ゲージ)、 $p_2 = 350\text{at}$ (ゲージ)

$t_1 = +10^\circ\text{C}$ 、 $t_2 = +45^\circ\text{C}$

結果

公知物質とは反対に、天然の紅茶芳香を有する紅茶-抽出-粉末が得られ、これは、得られた生成物においてカフェイン分は0.25%である点を除き、他のすべての値は非処理生成物とは異ならなかつた。

4 図面の簡単な説明

添付図面は本発明方法を実施する装置の系統図である。

(17)

らない紅茶が得られた。

分析結果

測定	非処理紅茶	脱カフェイン紅茶
湿気(%)	7.26	6.8
石油エーテル溶解性(%)	0.32	0.30
灰分、600℃(%)	5.15	5.17
水性抽出物(%)	38.25	35.50
カフェイン(%)	2.99	0.07
(Loving法)		
タンニン(%)	9.98	10.5
紅茶フラビン380nm(%)	0.34	0.30
" 460nm(%)	0.27	0.22
抽出しうる茶ルビゲン(%)	8.90	8.26

得られたカフェインは、水分5%、カフェイン分9.2%の黄色粉末であつた。

2. ジャワ紅茶10gを次のように操作した：

第1相：芳香物質抽出：時間4時間

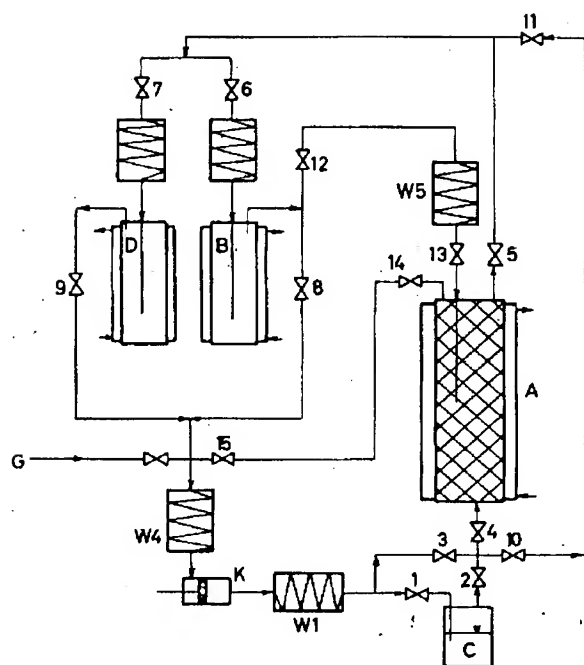
$p_1 = 400\text{at}$ (ゲージ)、 $p_2 = 65\text{at}$ (ゲ

(16)

A、B、C、D・・・容器、W1、W4、W5
・・・熱交換器、1、2、3、4、5、6、7、
8、9、10・・・弁

代理人 弁護士 ローランド・ゾンデル

(18)



5. 添附書類の目録

(1) 明細書	1 通
(2) 図面	1 通
(3) 委任状	1 通
(4) 優先権証明書	1 通
() 出願審査請求書	通

6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

発明者

住所 ドイツ国ブレーメン・レスム・アム・ヘステルカムプ 14

氏名 ベーテル・フーベルト

特許法第17条の2による補正の掲載
昭和47年特許願第54730号(特開昭
48-4692号 昭和48年1月20日
発行公開特許公報48-47号掲載)につ
いては特許法第17条の2による補正があったので
下記の通り掲載する。

手 続 補 正 書 (自発)

昭和54年 5月25日

特 許 庁 長 官 殿

Int.Cl ² .	日本分類
	37 B21

1. 事件の表示
昭和47年 特 許 願 第 54730 号
2. 発明の名称
芳香物質を完全に含みカフェインを含まない紅茶の製法
3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
名 称 ハーグ・アクトエンゲゼルンヤフト
4. 代 理 人 〒100
住 所 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号
新東京ビルディング 電話(216)5031~5番
氏 名 (0017) 弁護士 ローランド・ゾンデルホフ
5. 補正により増加する発明数 0
6. 補正の対象
明細書の発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

- 1) 明細書第8頁第11行の「 $t_{krit.}, CO_2$ 」
を「 $t_{krit} \cdot CO_2$ 」と補正する。
- 2) 同第12頁第14行の「閉じる。」を「
閉じ、Bを開ける。」と補正する。
- 3) 同第13頁第5行の「w1中で」を「w
4中で」と補正する。
- 4) 同第17頁第3行の「時間4時間」を「
時間9時間」と補正する。